PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-188125

(43) Date of publication of application: 10.07.2001

(51)Int.CI.

G02B 5/30

G02F 1/13363

G09F 9/00

(21)Application number: 11-373215

(71)Applicant: NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(22)Date of filing:

28.12.1999

(72)Inventor: SUZUKI KEISUKE

JOBU TADAHIRO

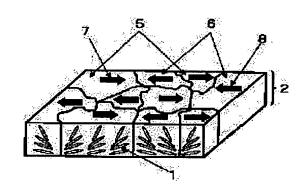
TOYOOKA TAKEHIRO

(54) PHASE CONTRAST FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase contrast film whose refractive index in the film thickness direction is controlled corresponding to the portion of the film.

SOLUTION: The film consists of a liquid crystal layer showing optical anisotropy. The liquid crystal layer consists of a plurality of domains having different tilt direction of liquid crystal molecules to the liquid crystal layer face by aligning the liquid crystal molecules in the liquid crystal layer in a nematic hybrid state and fixing the aligned state.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-188125 (P2001-188125A)

(43)公開日 平成13年7月10日(2001.7.10)

| (51) Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | FΙ | | | テーマコード(参考) | |
|---------------------------|---------|-------|---------|---------|-------|------------|--|
| G 0 2 B | 5/30 | | G 0 2 B | 5/30 | | 2H049 | |
| G02F | 1/13363 | | G 0 2 F | 1/13363 | | 2H091 | |
| G09F | 9/00 | 3 1 3 | G 0 9 F | 9/00 | 3 1 3 | 5 G 4 3 5 | |
| | | 3 2 4 | | | 324 | | |

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 11 頁)

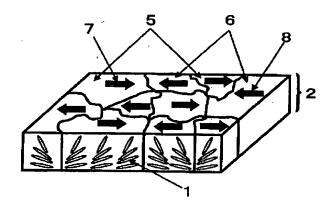
| | | 審査請求 | 未請求 請求項の数6 OL (全 11 負) | | | |
|----------|--------------------------|----------|------------------------|--|--|--|
| (21)出顧番号 | 特顯平11-373215 | (71) 出願人 | 000004444 | | | |
| | | | 日石三菱株式会社 | | | |
| (22)出顧日 | 平成11年12月28日 (1999.12.28) | | 東京都港区西新橋1丁目3番12号 | | | |
| | | (72)発明者 | 鈴木 啓介 | | | |
| | | | 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三 | | | |
| | | | 菱株式会社中央技術研究所内 | | | |
| | | (72)発明者 | 上撫忠弘 | | | |
| | | • | 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三 | | | |
| | | | 菱株式会社中央技術研究所内 | | | |
| | | (74)代理人 | 100093540 | | | |
| • | | | 弁理士 阿澤 英世 (外2名) | | | |
| | | | | | | |
| | | | • | | | |
| | | | 最終頁に続く | | | |

(54)【発明の名称】 位相差フィルム

(57)【要約】

【課題】 膜厚方向の屈折率がフィルムの部位によって 制御されている位相差フィルムの提供。

【解決手段】 光学的に異方性を示す液晶層から形成し、液晶層の液晶分子をネマチックハイブリッド配向させてその配向状態が固定化し、液晶層の面に対する液晶分子の傾き方向が異なる複数のドメインで液晶層を構成させた液晶フィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的に異方性を示す液晶層より実質的 に形成され、液晶層中の液晶分子が形成したネマチック ハイブリッド配向を固定化せしめた複数個のドメインか らなる液晶フィルムであって、各ドメインでのフィルム 面に対する液晶分子の傾き方向が異なっている位相差フ ィルム。

【請求項2】 液晶フィルムが、液晶分子のフィルム面 に対する傾き方向を異にする2種類のドメインからな り、一方の群に属するドメインと他方の群に属するドメ 10 インの両方が、フィルムの面方向に非連続層として存在 する請求項1記載の位相差フィルム。

【請求項3】 液晶フィルムが、液晶分子のフィルム面 に対する傾き方向を異にする2種類のドメインからな り、一方の群に属するドメインがフィルムの面方向に連 続層として存在し、他方の群に属するドメインがフィル ムの面方向に非連続層として存在する請求項1記載の位 相差フィルム。

【請求項4】 光学的に正の一軸性を示す高分子系液晶 材料を、液晶状態においてネマチックハイブリッド配向 20 させ、その配向状態を冷却によってガラス固定化する請 求項1~3のいずれか1項記載の位相差フィルムの製造 する方法。

【請求項5】 光学的に正の一軸性を示す低分子系液晶 材料を、液晶状態においてネマチックハイブリッド配向 させ、その配向状態を光照射によって固定化する請求項 1~3のいずれか1項記載の位相差フィルムの製造する 方法。

【請求項6】 請求項1~3のいずれか1項記載の位相 差フィルムを備えた液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶分子のネマチ ックハイブリッド配向を固定化した位相差フィルムとそ の製造法並びにこの位相差フィルムを備えた液晶表示装 置に関する。

[0002]

【従来の技術】位相差フィルムは、パーソナルコンピュ ータ、ワードプロセッサ等のOA機器や携帯電話、電子手 帳等の携帯用機器、さらには液晶テレビやビデオカメラ 40 等のAV機器などにおいて、液晶表示装置の画質を向上さ せるための補償フィルムとして利用されているほか、液 晶表示装置のバックライト輝度を向上させるための輝度 向上偏光フィルムや、当該装置の表面反射を抑えるため の防眩フィルターなどとして、広く利用されている。液 晶表示装置の位相差フィルムとして、一軸延伸フィルム (高分子フィルム)を利用した場合、通常の高分子フィ ルムは、斜め入射光に対するリターデーション値と、垂 直入射光に対するリターデーション値との差が大きいた めに、垂直入射光に対して所望の特性が得られるよう、

高分子フィルムの配置位置や位相差フィルムとしてのパ ラメータを調整しても、斜め入射光に対しては所望の特 性を得ることができない不都合がある。つまり、通常の 一軸延伸フィルムを位相板に用いた液晶表示装置は、視 野角依存性が大きい欠点がある。この欠点を解消するた めに、厚さ方向の屈折率を制御した高分子フィルムが、 特開平2-160204号公報や特開平11-12571 6号公報に提案されている。しかし、前者の公開公報に 教示されている高分子フィルムは、押出し成形によって 分子が配向したロッドを調製し、このロッドをスライス して得た薄板に延伸処理を施したもので、フィルムを得 るまでの製造工程が煩雑である上、大判のフィルムの製 造が困難であるなど製造上の難点がある。また、後者の 公開公報に記載されているフィルムは、一軸延伸フィル ムに熱収縮性フィルムを接着した後、この積層フィルム を加熱し、熱収縮性フィルムの収縮力を利用して一軸延 伸フィルムに位相差フィルムとしての機能を付与させた ものであるが、得られるフィルムに質的な均一性を確保 することが難しく、光学パラメータの制御も容易でない という問題があった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従 来技術の問題点に鑑みて成されたものであって、液晶を 利用することで、質的に均一なフィルムを容易に製造す ることができ、しかも光学パラメータの制御も容易であ る位相差フィルムを提供することを目的とする。

[0004]

30

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明に係る 位相差フィルムは、光学的に異方性を示す液晶層より実 質的に形成され、液晶層中の液晶分子が形成したネマチ ックハイブリッド配向を固定化せしめた複数個のドメイ ンからなる液晶フィルムであって、各ドメインは、フィ ルム面に対する液晶分子の傾き方向の違いによって、少 なくとも2つの群に分類されることを特徴とする。本発 明に係る位相差フィルムの典型的な一態様では、位相差 フィルムを構成する液晶フィルムが、液晶分子のフィル ム面に対する傾き方向を異にする2種類のドメインから なり、一方の群に属するドメインがフィルム面の方向に 連続層として存在し、他方の群に属するドメインがフィ ルムの面方向に非連続層として存在する。他の態様で は、一方の群に属するドメインと他方の群に属するドメ インの両方がフィルム面の方向に非連続層として存在す る。また、本発明に係る位相差フィルムの製造法は、光 学的に正の一軸性を示す高分子系液晶材料又は低分子系 液晶材料を使用し、それぞれの液晶材料を液晶状態状態 においてネマチックハイブリッド配向させ、その配向状 態を高分子系液晶材料を使用した場合には、前記の配向 状態を冷却によってガラス固定化し、低分子系液晶材料 を使用した場合には、前記の配向状態を光照射によって 50 固定化することを特徴とする。そして、本発明の液晶表

3

示装置は、視野角特性を改善する手段として、上記した 位相差フィルムを備えていることを特徴とする。

[0005]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明 する。本発明の位相差フィルムは膜厚が一様な液晶フィ ルムからなり、その膜厚方向の屈折率構造を制御するた めに、液晶分子のネマチックハイブリッド配向が利用さ れている。ここで、液晶分子のネマチックハイブリッド 配向とは、液晶分子がネマチック配向し、しかも、液晶 分子のダイレクターとフィルム表面とが成す角度が、フ 10 ィルムの上面と下面で異なった配向形態を言う。従っ て、ネマチックハイブリッド配向した液晶フィルムで は、フイルム表面に対する液晶分子のダイレクターの傾 き(角度)が、フィルムの厚さ方向に連続的に変化して いるものと言える(図1参照)。本発明では、フィルムの 厚さ方向に変化する傾き(角度) の平均値を「平均傾斜 角度」と定義し(図1の符号4参照)、その傾きの方向と 平均傾斜角度の大きさを表す量を「傾斜ベクトル」と定 義する(図1の符号3参照)。本発明の位相差フィルム は、液晶分子がネマチックハイブリッド配向した状態を 20 固定化したフィルムであり、そのフィルムは上記した傾 斜ベクトルの向きで区分できるドメインを複数個備えて いること、換言すれば、マルチドメインであることを特 徴とする。一般に、ネマチックハイブリッド配向したモ ノドメインな液晶フィルムでは、液晶フィルム全域で上 に定義した傾斜ベクトルが一定方向を向き、傾斜ベクト ルの向きに統一性が認められる。これに対し、液晶フィ ルムがマルチドメインである場合、個々のドメインでは 上に定義した傾斜ベクトルの向きに統一性が認められる ものの、隣接するドメイン同士では傾斜ベクトルの向き 30 が互いに相違する。本発明の位相差フィルムを構成する ドメインの総数と、個々のドメインにおける傾斜ベクト ルの向きには格別な規制がなく、位相差フィルムに求め る光学特性に応じて適宜選択することができるが、傾斜 ベクトルの向きについて言えば、本発明ではその向きが 2方向又は3方向であることが好ましい。すなわち、マル チドメインである本発明の位相差フィルムは、傾斜ベク トルの向きが第1の方向を向いた1個又は複数個のドメイ ン (第一ドメインと呼ぶ) と、第2の方向を向いた1個又 は複数個のドメイン(第二ドメインと呼ぶ)とで構成さ れていることが好ましい。第一及び第二の各ドメインの 個数は任意に選択することができる。但し、傾斜ベクト ルを持たない領域(ドメイン)が位相差フィルムに存在 しても差し支えない。

【0006】図2及び図3を用いて本発明の位相差フィルムの構造をさらに詳しく説明する。図2及び図3は本発明に係る位相差フィルムを部分的に拡大し、その部分での液晶分子の配向状態と、傾斜ベクトルの方向で区画されるドメインを模式的に示す透視図であって、図2では傾斜ベクトルの向きが第一の方向を向いた5個の第一 50

ドメインと、同じく第二の方向を向いた5個の第二ドメ インからなる計10個のドメインでフィルムが構成さ れ、第一ドメインに分類される個々のドメインと、第二 ドメインに分類される個々のドメインが、フィルムの面 方向に非連続層として存在する例が示されている。一 方、図3では4個の第一ドメインと、1個の第二ドメイン でフィルムが構成され、フィルムの面方向に連続層とし て存在する第二ドメインに、非連続層として存在する第 ニドメインの個々のドメインが散在している例が示され ている。なお、図2及び図3は、傾斜ベクトルの向きが 第一の方向にある第一ドメインと、第二の方向にある第 ニドメインとで、位相差フィルムが構成される場合を示 しているが、本発明の位相差フィルムは、上記した2種 類のドメイン以外に、傾斜ベクトルの向きが第三の方向 を向いた第三ドメイン及び/又は傾斜ベクトルを持たな い第四ドメインを、さらに具備することができる。第三 ドメイン及び/又は第四ドメインを具備するか否かにか かわらず、本発明の位相差フィルムにあっては、第一ド メインにおける傾斜ベクトルと第二ドメインにおける傾 斜ベクトルが、互いにほぼ正対(又はその逆)している か、ほぼ直交していることが好ましく、具体的には、2 つ傾斜ベクトルの成す角度が、絶対値で175~186 度の範囲又は85~95度の範囲あることが好ましい。 第一ドメインでの傾斜ベクトルと、第二ドメインでの傾 斜ベクトルとが成す角度が、上記の範囲を逸脱する液晶 フィルムは、消光軸が持たないため、位相差フィルムと して充分に機能しない恐れがある。個々のドメインのサ イズは、特には限定されず、一様である必要もない。ド メインのサイズが大きすぎる場合は、個々のドメインが 個別の光学素子として認識されるため、位相差フィルム としての機能を果たさない恐れがある。通常、個々のド メインのサイズは、1mm以下である。なお、位相差フィ ルムに高い透明性を求める場合には、個々のドメインで 光が散乱されないように、各ドメインのサイズを1 μ m 以下、好ましくは 0. 5 μ μ以下、さらに好ましくは 0. 1 μ μ 以下とする必要がある。また、先に定義した 平均傾斜角は、クリスタルローテーション法を利用して 個々のドメイン毎に求めることができる。本発明の位相 差フィルムでは、個々のドメインが同じ平均傾斜角にあ る必要はなく、平均傾斜角の大きさもと特には限定され たないが、通常は平均傾斜角の大きさが50~80度の 範囲に、好ましくは10~80度の範囲にある。そし て、本発明の位相差フィルムが、傾斜ベクトルの向きで 分類される2種のドメインで構成される場合、第一ドメ インの平均傾斜角の平均値(θ1)と、第二ドメインの 平均傾斜角の平均値(θ 2)との比(θ 1/ θ 2)は、 0.8~1.2の範囲にあることが好ましく、位相差フィ ルムを占める第一ドメインの割合(R1)と、第二ドメ インの割合(R2) との割合も、0.8~1.2の範囲に あることが好ましい。位相差フィルムでは、視野角特性

い。

の対称性を保持していることが好ましいからである。

【0007】次に、本発明の位相差フィルムの製造法を 説明する。本発明の位相差フィルムは液晶材料から製造 することができ、原料となる液晶材料には、光学的に正 のネマチック液晶相を呈する液晶材料と、光学的に負の ディスコティックネマチック液晶相を呈する液晶材料の どちらも使用可能であるが、入手し易さ並びに配向させ 易さの点で前者の液晶材料が好ましい。光学的に正のネ マチック液晶相を形成する液晶材料は、高分子系液晶材 料(高分子液晶若しくはその組成物)と、低分子系液晶 10 材料(低分子液晶若しくはその組成物)とに大別するこ とができる。高分子系液晶材料は、光学的に正の一軸性 を示し、しかも、液晶転移点を越える温度において、配 向基板上でネマチックハイブリッド配向を形成し、該配 向形態を保持したままガラス状態で固定化できるもので あることが必須である。この種の高分子系液晶材料から 位相差フィルムを製造する場合には、ガラス転移温度

(Tg)以上に加熱してネマチックハイブリッド配向さ せた後に、Tg以下の温度に冷却してガラス固定化する ために、液晶の相系列で見た場合、その高分子液晶には 20 ネマチック相より低温域に、スメクチック相等の高次の 液晶相や結晶相が存在せず、ガラス相を存在しているこ とが望ましい。ちなみに、高次の液晶相や結晶相が存在 しても、ネマチック相からの冷却時の温度勾配を急にす れば、過冷却によりネマチック相をガラス固定化できる 可能性もある。しかしながら、条件によっては、一度得 られたネマチックハイブリッド配向が、高次の相の発現 によって破壊される恐れもある。本発明で使用可能な高 分子系液晶材料をさらに詳しく説明すると、その一つ は、ホメオトロピック配向性を示す単一種又は複数種の 30 高分子液晶であり、他の一つはホメオトロピック配向性 を示す単一種又は複数種の高分子液晶と、ホメオトロピ ック配向以外の配向(例えば、ホモジニアス配向)を示 す高分子液晶及び/又は液晶性を示さない高分子化合物 からなる高分子系組成物である。本発明で使用される高 分子系液晶材料には、ホメオトロピック配向性を示す高 分子液晶が含まれていることが必須である。液晶分子の 配向形態において、ホメオトロピック配向とは、液晶分 子のダイレクターが基板に略垂直に配向した状態をい う。高分子液晶がホメオトロピック配向性であるか否か 40 は、基板上に高分子液晶層を形成し、その配向状態から 判定することができる。この判定に用いる基板には特に 制限はない。例えば、ガラス基板(具体的には、ソーダ ガラス、カリガラス、ホウ珪酸ガラスあるいはクラウン ガラス、フリントガラスといった光学ガラスなど)、高 分子液晶の液晶温度において耐熱性のあるプラスチック フィルムまたはシート、具体的にはポリエチレンテレフ タレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレン オキサイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエー テルイミド、ポリアミド、ポリエーテルケトン、ポリエ 50 ーテルエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルフォンなどのフィルム又はシートが使用できる。上に例示した各基板の表面は、液晶層形成前に、酸、アルコール類、洗剤などで表面を洗浄することができるが、シリコン処理などの表面処理は行わないことが望ましい。配向形態の判定は、上記した全ての種類の基板上に、試料である高分子液晶の薄膜を形成し、その子液晶が液晶状態を示す温度で該薄膜を熱処理したとき、少なくともどれか1種類の基板上で液晶分子が品とされか1種類の基板上で液晶分子水口ピック配向する試料を、本発明ではホメオトロピック配向するものがあるので、通常、上記の如き熱処理操作は、液晶一等方相転移点より15℃以下、好ましくは20℃以下の温度で行うことが望まし

【0008】一般に、液晶分子がホメオトロピック配向 性を示すためには、分子構造中に適当な基を有すること が重要である。液晶分子にホメオトロピック配向性を付 与できる基としては、嵩高い置換基を有する芳香族基、 長鎖アルキル基を有する芳香族基、フッ素原子を有する 芳香族基等が挙げられる。従って、高分子液晶として は、上記のような芳香族基を主鎖に有するところの、例 えば、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカ ーボネート、ポリエステルイミド等の高分子液晶(主鎖 型高分子液晶)を例示することができる。これらの中で も特に合成の容易さ、フィルム化の容易さおよび得られ たフィルムの物性の安定性などから、主鎖型液晶性ポリ エステルが好ましい。また、ホメオトロピック配向性の 高分子液晶としては、上記のような芳香族基を有する構 成単位の側鎖に持つところの、例えば、ポリアクリレー ト、<TXF FR=0002 HE=030 WI=080 LX=1100 LY=1350>ポ リメタクリレート、ポリシロキサン、ポリマロネート等 の高分子液晶(側鎖型高分子液晶)も使用可能である。 【0009】位相差フィルムの製造原料となる高分子系 液晶材料は、上記したようなホメオトロピック配向性の 高分子液晶を1種又は2種以上含有していることが必要 であるが、高分子系液晶材料がホメオトロピック配向性 の高分子液晶のみで構成されていても、もちろん差し支 えない。しかし、ホメオトロピック配向性の高分子液晶 と、これ以外の配向性(その一例はホモジニアス配向で ある)を示す高分子液晶及び/又は非液晶性の高分子化 合物とからなる高分子系組成物を、高分子系液晶材料に 採用する場合は、

①その組成比の調節でネマチックハイブリッド配向の平 均チルト角を自在に制御することができる、

②ネマチックハイブリッド配向の安定化を図ることができる、などの利点がある。

前記の高分子系組成物には、ホメオトロピック配向性とは異なる配向性の高分子液晶と、非液晶性の高分子化合

しくなる恐れがある。

る。 0. 005 mmolより少ない場合、ネマチックハイブリッド配向させた後の光硬化反応が十分に行われず固定化できない恐れがある。また20 mmolよりも多い場合には、液晶材料や液晶材料溶液の保存安定性に乏

物の一方又は両方を含有させることができるが、ホメオ トロピック配向性の高分子液晶との相溶性の観点から、 非液晶性の高分子化合物を使用するよりも、液晶性を示 す高分子化合物、すなわち、高分子液晶を用いることが 好ましい。高分子系組成物の調製に用いる高分子液晶 は、ホメオトロピック配向性の高分子液晶と相溶性を有 するものであれば、特には限定されない。例えば、主鎖 型液晶性高分子に分類されるポリエステル、ポリイミ ド、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポ リエステルイミド等や、側鎖型液晶性高分子に分類され 10 るポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキ サン、ポリマロネート等が使用できる。これらのなかで も、ホモジニアス配向性を示す高分子液晶、例えば、ポ リエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等 を使用することが望ましい。また、本発明で使用する高 分子系液晶材料には、最終的に得られる位相差フィルム の耐熱性を向上させるために、ネマチックハイブリッド 相の発現を妨げない範囲において、例えば、ビスアジド 化合物やグリシジルメタクリレート等の架橋剤を添加す ることができる。さらにまた、本発明で使用する高分子 20 系液晶材料には、二色性色素、染料、顔料、酸化防止 剤、紫外線吸収剤、ハードコート剤等の各種添加剤を本 発明の効果を損なわない範囲において適宜添加すること もできる。

【0011】本発明で使用可能な低分子系液晶材料をさ らに詳述すると、その一つは、ホメオトロピック配向す る単一種又は複数種の光硬化型低分子液晶であり、他の 一つは、ホメオトロピック配向する単一種又は複数種の 光硬化型低分子液晶と、ホメオトロピック配向以外の配 向(例えば、ホモジニアス配向)を示す光硬化型低分子 液晶及び/又は非液晶性低分子化合物とからなる低分子 系組成物である。光硬化型低分子液晶がホメオトロピッ ク配向性を呈するか否かの判定は、先に説明した高分子 液晶の場合と同様な方法で、これを行うことができる。 しかし、光硬化型低分子液晶によっては、液晶一等方相 転移点付近の温度で特異的にホメオトロピック配向する ものがあるので、試料の熱処理操作は、通常、液晶-等 方相転移点より1℃以下、好ましくは2℃以下の温度で 行うことが望ましい。ホメオトロピック配向性の光硬化 型低分子液晶としては、例えば、ビフェニル誘導体、フ ェニルベンゾエート誘導体、スチルベン誘導体、トリフ ェニレン誘導体、トルクセン誘導体等の分子構造中に、 高分子液晶の場合と同様、ホメオトロピック配向性を付 与できる基を、例えば、末端に嵩高い置換基を有する芳 香族基、長鎖アルキル基を有する芳香族基、フッ素原子 を有する芳香族基を含有している光硬化型低分子液晶を 好適に用いることができる。本発明で使用する低分子系 液晶材料には、光反応開始剤を添加することもできる。 光反応開始剤としては、ベンジル、ベンゾインエーテ ル、ミヒラーケトン、アントラキノン、アセトフェノ ン、ベンゾフェノン、ビイミダゾール、トリアジン、チ オキサントン、アシルホスフィンオキシド等の各種誘導 体やジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニ ウム塩、スルホン酸エステル等の1種又は2種以上が使 用できる。光反応開始剤の添加量は、液晶材料に主成分 として含まれる光硬化型低分子液晶の重量基準で0.0 1~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、より 好ましくは0.5~5重量%である。さらに、本発明の 効果を損なわない範囲で増感剤をさ添加することも可能 である。なお、光反応開始剤等を全く用いずにEB(電 子ビーム)を照射することにより、所望とするネマチッ クハイブリッド配向を固定化することもできる。また、 最終的に得られる位相差フィルムの耐熱性を向上させる ために、光硬化型低分子液晶中にネマチック相の発現を

妨げない範囲において、例えば、ビスアジド化合物やグ

リシジルメタクリレート等の架橋剤を適宜添加すること

素、染料、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ハードコ

ート剤等の各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲

もできる。さらに光硬化型低分子液晶には、二色性色

【0010】次に、本発明の位相差フィルムの製造原料 として使用可能な低分子系液晶材料について説明する。 この低分子系液晶材料は、先に説明した高分子系液晶材 料と同様に、光学的に正の一軸性を示し、しかも、液晶 転移点を越える温度において、配向基板上でネマチック ハイブリッド配向を形成し、該配向形態を保持したまま 30 く光硬化反応により固定化できるものであることが必須 である。低分子系液晶材料から位相差フィルムを製造す る場合、液晶材料をネマチックハイブリッド配向させた 後、この配向を光硬化反応により固定化するため、低分 子系液晶材料は光硬化することが重要である。従って、 低分子系液晶材料は、自己光硬化型低分子液晶を含有し ているか、あるいは自己光硬化型ではないものの、下記 のような光重合性基を備えた非液晶性物質の共存下で光 硬化する低分子液晶を含有していなければならない。こ こで言う自己光硬化型低分子液晶とは、低分子液晶自体 40 が光重合性基、例えば、アクリル基、メタクリル基、ビ ニル基、アリル基、エポキシ基、フタルイミド基、シン ナモイル基等を有する低分子液晶を意味する。そして、 自己光硬化型の低分子液晶と、自己光硬化型ではないが 光硬化可能な低分子液晶を総称して、単に光硬化型低分 子液晶と呼ぶ。光硬化型低分子液晶が自己硬化型である か否かを問わず、低分子系液晶材料中の低分子液晶全量 に対する光重合性基の量は、光重合性基当量として、通 常0.005~20mmol、好ましくは0.01~5 mmol、さらに好ましくは0.1~3mmolであ

において適宜添加することもできる。

【0012】進んで、上記した高分子系液晶材料又は低分子系液晶材料を用いて、ネマチックハイブリッド配向が固定化された位相差フィルムを製造する方法について説明する。本発明の位相差フィルムは、以下に説明する配向基板を使用し、下記の各工程を踏んで製造することが好ましい。

配向基板

一般に液晶の配向は、液晶材料の層を2つの固体界面間 に挟んで行われるが、本発明の如く、液晶材料をネマチ 10 ックハイブリッド配向させるためには、2つの固体界面 それぞれが互いに異なる配向性を持っていなければなら ない。同じ配向性では、付与しなければさなければなら ない。配向性が同じであると、本発明のネマチックハイ ブリッド配向を得ることが困難なるからである。しか し、配向性の異なる2つの固体界面を用意することは、 容易ではないので、本発明の位相差フィルムを製造する 際には、一枚の配向基板と空気界面とを利用し、液晶材 料層表面の一方を配向基板に、他方を空気に接するよう にすることが、製造プロセス上望ましい。本発明で使用 20 する配向基板は、液晶分子の長軸方向を規定できるよう に、異方性を有していることが好ましい。配向基板が全 く液晶分子の長軸方向を規定できない場合には、液晶分 子の配向が無秩序になる。本発明に用いることのできる 配向基板としては、面内の異方性を有しているポリイミ ド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミ ド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケト ン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルフォ ン、ポリスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポ リフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレー ト、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタ レート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリ レート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプ ロピレン、セルロース系プラスチックス、エポキシ樹 脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルム基板お よび一軸延伸プラスチックフィルム基板、表面にスリッ ト状の溝を付けたアルミニウム、鉄、銅などの金属基 板、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガ ラス、ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基 板等を例示することができる。これらの配向基板以外に 40 も、上記プラスチックフィルム基板にラビング処理を施 したラビングプラスチックフィルム基板、ラビング処理 を施したプラスチック薄膜、例えば、ラビングポリイミ ド膜、ラビングポリビニルアルコール膜なども配向基板 として使用可能である。また、上記各種基板上に酸化珪 素の斜め蒸着膜などを形成させた配向基板も用いること ができる。上記した各種の配向基板のなかにあって、液 晶分子をネマチックハイブリッド配向させるのに好適な 配向基板としては、ラビングポリイミド膜を有する各種 基板、ラビングポリイミド基板、ラビングポリエーテル 50

エーテルケトン基板、ラビングポリエーテルケトン基板、ラビングポリエーテルスルフォン基板、ラビングポリフレェニレンサルファイド基板、ラビングポリエチレンテレフタレート基板、ラビングポリアリレート基板、セルロース系プラスチック基板や各種一軸延伸プラスチックフィルム基板を挙げることができる。

【0013】液晶層の作成とその乾燥

液晶層は、液晶材料の溶融液、好ましくは液晶材料の溶 液を配向基板表面に塗布することにより作成する。液晶 材料の溶媒は、これに溶解させる液晶材料の種類により 異なり一概には言えないが、通常、トルエン、キシレ ン、ブチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、デカヒ ドロナフタレン等の炭化水素系、エチレングリコールジ メチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテ ル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒ ドロフラン等のエーテル系、メチルエチルケトン、メチ ルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、 酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチ ルエーテルアセテート、乳酸エチル、 y ーブチロラクト ン等のエステル系、Nーメチルー2-ピロリドン、ジメ チルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド 系、ジクロロメタン、四塩化炭素、テトラクロロエタ ン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系、ブチル アルコール、トリエチレングリコール、ジアセトンアル コール、ヘキシレングリコール等のアルコール系等を用 いることができる。これらの溶媒は必要により2種以上 を適宜混合して使用することもできる。調製する液晶材 料溶液の濃度は、溶質である液晶分子等の分子量、溶解 性、さらには製造せんとする位相差フィルム(液晶フィ ルム)の膜厚等を考慮して適宜調節されるが、 涌常は 1 ~60重量%、好ましくは3~40重量%、さらに好ま しくは7~30重量%である。最終的に得られる位相差 フィルムの膜厚は、当該フィルムの利用形態によって調 整されるが、一般的には $0.1 \mu m \sim 50 \mu m$ 、好まし くは $0.2 \mu m \sim 20 \mu m$ 、さらに好ましくは 0.3μ m~10μmの範囲にある。液晶材料の溶液には、塗布 を容易にするために界面活性剤等を適宜加えることがで きる。界面活性剤としては、例えば、イミダゾリン、第 四級アンモニウム塩、アルキルアミンオキサイド、ポリ アミン誘導体等の陽イオン系界面活性剤、ポリオキシエ チレンーポリオキシプロピレン縮合物、第一級あるいは 第二級アルコールエトキシレート、アルキルフェノール エトキシレート、ポリエチレングリコール及びそのエス テル、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニ ウム、ラウリル硫酸アミン類、アルキル置換芳香族スル ホン酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪族あるいは芳香族ス ルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン系界面活性剤、 ラウリルアミドプロピルベタイン、ラウリルアミノ酢酸

ベタイン等の両性系界面活性剤、ポリエチレングリコー ル脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミ ン等の非イオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルス ルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パー フルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオ ロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロア ルキル基含有親水性基含有オリゴマー、パーフルオロア ルキル基含有親油基含有オリゴマー、パーフルオロアル キル基含有ウレタン等のフッ素系界面活性剤などを使用 することができる。界面活性剤の添加量は、界面活性剤 10 の種類や溶剤、あるいは塗布する配向基板にもよるが、 通常、液晶材料の重量に対する比率にして10ppm~ 10%、好ましくは50ppm~5%、さらに好ましく は0.01%~1%の範囲である。液晶材料の溶液は適 宜の方法で配向基板に塗布することができ、例えば、ロ ールコート法、ダイコート法、バーコート法、グラビア ロールコート法、スプレーコート法、ディップコート 法、スピンコート法等を採用して塗膜(液晶層)を配向 基板上に形成することができる。液晶層作成後は液晶層 から溶媒を除去するが、除去程度は特に限定されず、溶 20 媒がおおむね除去でき、塗膜が流動したり、流れ落ちた りさえしなければよい。通常、室温での乾燥、乾燥炉で の乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶媒を除 去することができる。

11

【0014】液晶層の熱処理

溶媒除去を行ったの塗膜(液晶層)には、次いで、ネマ チックハイブリッド配向を完成させる熱処理が施され る。熱処理の一方法としては、塗膜を加熱して一旦液晶 相を呈する温度範囲よりもさらに高温の等方性液体状態 にした後、液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げる 30 ことによってネマチックハイブリッド配向を形成させる 方法がある。また、液晶相を呈する温度範囲内で適宜温 度を変化させてネマチックハイブリッド配向を形成させ ることもできる。例えば、ネマチック相を呈する温度範 囲の髙温側で液晶分子をおおかた配向させた後に、上記 温度範囲の低温側に温度を下げて液晶配向の秩序度を増 大させる方法が採用できる。また、アイソトロピック相 を呈する温度で塗膜を熱処理した後に、温度を下げてネ マチック相で配向させる方法も採用することができる。 また、液晶材料の種類によっては、ネマチックハイブリ 40 ッド配向の平均傾斜角が熱処理条件等によって異なるこ とがある。このような液晶材料を用いた場合には、所望 の平均傾斜角を得るために熱処理条件を適宜制御するこ とが好ましい。例えば、塗膜中の液晶分子に所望の平均 傾斜角を有するネマチックハイブリッド配向を行わせる には、比較的低温度での熱処理を必要とするが、低い温 度では塗膜の粘性が高く、所望の平均傾斜角を得るまで に長時間を要するような液晶材料で塗膜が形成されてい る場合には、一旦高温度で熱処理を行った後に、所望の 平均傾斜角のネマチックハイブリッド配向が形成される 50

温度まで、段階的または連続的に徐冷する方法が有効で ある。以上のように本発明の位相差フィルムを得るに は、用いる液晶材料の特性にしたがって熱処理条件を決 めることが必要である。一般的に言えば、熱処理温度は 通常40~300℃、好ましくは50~260℃、さら に好ましくは60~220℃の範囲で選ばれ、熱処理時 間は通常5秒~2時間、好ましくは10秒~1時間、さ らに好ましくは20秒~40分の範囲で選ばれる。しか し、これらの熱処理条件はあくまでも例示的なものであ り、本発明を何ら制限するものではない。なお、塗膜の 熱処理に際しては、磁場や電場を利用することもでき る。また、塗膜の形成に低分子系液晶材料を使用した場 合、当該液晶材料の主成分である低分子液晶の種類によ っては、塗膜から溶媒を除去する温度で液晶分子がライ オトロピックに配向し、所望のネマチックハイブリッド 配向が得られるので、これをそのまま光硬化反応に供す ることできる。従って、このような場合には、上記の如 き熱処理工程を必ずしも必要としないが、配向をより完 全に形成せしめるために上記の熱処理を適宜施すことも できる。

【0015】ネマチックハイブリッド配向の固定化 上記熱処理によって塗膜内に形成されたネマチックハイ ブリッド配向は、次いで固定化される。この固定化法 は、塗膜が高分子系液晶材料から作成されている場合 と、低分子系液晶材料から作成されている場合とで相違 する。塗膜の作成に高分子系液晶材料を用いた場合に は、塗膜の主成分である高分子液晶の液晶転移点以下の 温度に、塗膜を冷却することにより、配向状態を全く損 なうことなくガラス固定化することができる。一般的に ネマチック相より低温部にスメクチック相や結晶相を持 った高分子液晶を塗膜の主成分として用いた場合には、 液晶状態におけるネマチック配向は冷却することによっ て壊れてしまう恐れがある。しかし、塗膜の主成分とな る高分子液晶が、ネマチック相を示す温度領域より低い 温度でスメクチック相や結晶相を全く持たないか、持っ ていても冷却時には結晶相やスメクチック相を発現しな い特性を有し、かつ最終的に得られる位相差フィルムと しての使用温度範囲において、流動性がなく、外場(電 場、磁場)や外力を加えても配向に乱れが生じ得ない高 分子液晶である場合には、スメクチック相や結晶相への 相転移による配向破壊は起こらずに、ネマチックハイブ リッド配向をガラス固定化することができる。ガラス固 定化する際の冷却温度は、液晶転移点以下の温度であれ ば特に制限されるものではない。例えば、液晶転移点よ り10℃低い温度に冷却することにより、ネマチックハ イブリッド配向をガラス固定化することができる。冷却 方法には特に制限はなく、例えば、熱処理雰囲気にある **塗膜を、液晶転移点以下にある雰囲気に、例えば、大気** 中にさらすだけでガラス固定化することができる。ま た、生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制

14

冷却や徐冷等を行ってもよい。但し、高分子系液晶材料の組成やこれに含まれる高分子液晶の種類によっては、 冷却速度によってネマチックハイブリッド配向の平均傾 斜角が変化することがあるので、平均傾斜角を厳密に制 御する必要がある場合には、冷却条件を適宜調節することが望ましい。

【0016】塗膜の作成に低分子系液晶材料を用いた場 合には、塗膜に光に照射して光硬化反応を行わせること により、ネマチックハイブリッド配向を乱すことなく、 当該配向を固定化することができる。光照射に用いる光 10 の波長は特に限定されず、電子線、紫外線、可視光線、 赤外線(熱線)を適宜選ぶことができる。通常は、波長 150~500nm、好ましくは250~450nm、 さらに好ましくは300~400nmの紫外光又は可視 光が使用される。その光源としては、低圧水銀ランプ (殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライ ト)、高圧放電ランプ(高圧水銀ランプ、メタルハライ ドランプ)、ショートアーク放電ランプ(超高圧水銀ラ ンプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ)などが挙 げられる。なかでもメタルハライドランプ、キセノンラ 20 ンプ、高圧水銀ランプ灯からの紫外光や可視光が最も一 般的であり、本発明に好適に用いることができる。な お、これらの光源と塗膜(被照射体)との間にフィルタ 一等を設置し、特定波長の光の透過を遮断することによ り、照射光源の波長領域を選択して塗膜に照射すること もできる。照射する光の量は、被照射体の種類や開始剤 の添加量等によって適宜決定されるが、通常2~500 $0 \,\mathrm{m} \,\mathrm{J/c} \,\mathrm{m}^2$ 、好ましくは $10 \,\mathrm{\sim} \,3000 \,\mathrm{m} \,\mathrm{J/c}$ m^2 、さらに好ましくは100~2000mJ/cm²の 範囲である。光照射を行う温度は、塗膜に含まれる光硬 30 化型低分子液晶の液晶相挙動や流動性、硬化性などに強 く影響されるため一概には言えないが、通常0~200 ℃、好ましくは20~180℃、さらに好ましくは25 ~160℃の範囲である。但し、例えば、室温付近の低 温領域にスメクチック相や結晶相などの高次相を持ち、 さらにそれより高温の温度領域にネマチック相を持つよ うな光硬化型低分子液晶を、ネマチックハイブリッド配 向した状態で光硬化により固定化しようとする場合に は、高次相ーネマチック相の相転移点以上の温度で光照 射を行わなければならない場合がある。また、塗膜を形 40 成している低分子系液晶材料の組成やこれに含まれる低 分子液晶の種類によっては、熱処理による配向後、塗膜 が外気にさらされた際に過冷却によりネマチック相が固 定化され、液晶相もガラス化することがある。このよう な場合、液晶分子の活動が鈍化し、光照射しても硬化速 度が遅くなるので、光照射に先立ち、過冷却された塗膜 を再加熱して流動性を持たせた後、光照射を行う方法が 有効である。また光照射を数回に分けてネマチックハイ ブリッド配向を固定化することもでき、例えば加熱下に おいて一度光照射をおこなってある程度光硬化させた

後、冷却し、その後さらに光照射を行うことにより、光 反応の反応率を向上させる方法が採用できる。さらに は、光照射後に熱処理を行い、未反応部位をさらに反応 させる、いわゆるエージングを行うこともできる。光照 射を行う雰囲気は、液晶材料の主成分となる光硬化型低 分子液晶の硬化性や光反応開始剤の種類、照射光の強度 や照射温度等の様々な要因を考慮して選定することが好 ましい。例えば、塗膜が空気中の酸素により硬化阻害を 受けやすい場合、光照射することにより空気中の酸素に よって酸化されて着色などの問題が生じる場合、照射光 源からの強い光を空気中で照射することでオゾンの発生 等が起こりうる場合などには、照射雰囲気を窒素ガス等 とすることが好ましい。また別法として、被照射膜を適 当なカバーフィルムで被覆し、被照射膜への酸素の接触 を遮断して光照射を行うこともできる。カバーフィルム には、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、 ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリフェニレンサ ルファイドフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリカ ーボネートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、 ポリ酢酸ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ プロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩 化ビニリデンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミ ドフィルム、ポリエチレン-酢酸ビニル共押し出しフィ ルム等が使用できる。

【0017】以上のような方法で配向基板上に形成され た液晶層(液晶フィルム)は、ネマチックハイブリッド 配向を保持し、かつ、その配向状態が固定化されてい る。従って、その調製に用いた配向基板が光学的に等方 で、かつ可視光波長域において透明であれば、配向基板 から剥離することなく、そのまま本発明の位相差フィル ムとして使用することができる。しかし、液晶フィルム 調整に使用した配向基板が、光学的に異方性である場合 や可視光波長域で不透明である場合には、液晶フィルム が自己支持性を備えていることを条件に、当該フィルム を配向基板から剥離して位相差フィルムとすることがで きる。また、液晶フィルムの自己支持性が不充分である 場合には、配向基板上の液晶フィルムを光学的に等方 で、かつ可視光波長域において透明な基板(以下、これ を第2の基板と呼ぶ) に転写し、これを本発明の位相差 フィルムとして使用することができる。転写に際して は、液晶フィルム層の表面に接着剤を塗布して第2の基 板に貼り合わせ、接着剤の硬化後、配向基板を液晶フィ ルム層から剥離させて、該液晶層を第2の基板に転写す る方法が採用できる。第2の基板としては、例えば、フ ジタック(富士写真フィルム社製)、コニカタック(コ ニカ社製)、TPXフィルム(三井化学社製)、アート ンフィルム(日本合成ゴム社製)、ゼオネックスフィル ム(日本ゼオン社製)、アクリプレンフィルム(三菱レ 一ヨン社製)等を好適に使用できる外、ガラス基板等も 使用可能である。このようにして得られた位相差フィル

15

ムは、パーソナルコンピュータやワードプロセッサ等のOA用途、携帯電話、電子手帳等の携帯電子端末用途、液晶テレビやビデオカメラ等のAV用途で広く用いられている液晶表示装置の画質を向上させるための補償フィルム、液晶表示装置のバックライトの輝度を向上させる輝度向上偏光板、さらにはディスプレイの表面反射を抑えるための防眩フィルターなどの構成部材として好適に用いることができる。

[0018]

【実施例】以下実施例によりさらに詳細に説明するが、 本発明はこれらに制限されるものではない。

実施例1

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 100mmol、テ レフタル酸 100mmol、クロロヒドロキノン 50 mmol、tertーブチルカテコール 50mmol 及び無水酢酸 600mmolを用い、窒素雰囲気下1 40℃で2時間アセチル化反応を行った。引続き270 ℃で2時間、280℃で2時間、300℃で2時間重合 を行った。得られた反応生成物をテトラクロロエタンに 溶解した後、メタノールで再沈澱を行って精製し、液晶 20 性ポリエステル40.0gを得た(ポリマー1)。この液 晶性ポリエステルをテトラクロロエタンに溶解して濃度 8wt%のテトラクロロエタン溶液を調製し、ラビングポ リイミド膜を有するガラス板上に、前記の溶液をスピン コート法により塗布して乾燥し、220℃で30分間熱 処理した後、空冷して本発明の位相差フィルムを得た。 ガラス基板上のフィルム中には、基板のラビング方向と 平行方向並びに垂直方向に、消光軸の存在を認めた。ま た、傾斜ステージを有する偏光分光顕微鏡(オーク製作 所製AFT-120)を用い、上記のフィルムを基盤の 30 ラビング方向に傾斜させて観察し、傾斜角に対する各ド メインの輝度変化を測定したところ、フィルム中には傾 斜方向がほぼ反対方向である2種のドメインが、ほぼ同 じ割合で共存していることが確認できた。また、各ドメ インの傾斜時の分光測定から求めた液晶分子の平均傾斜 角は36°であった。

実施例2

蒸留精製したテトラヒドロフラン180gに、4-(6ーアクリロイロキシへキシルオキシ)安息香酸151.3g(518 mm o 1)と、2、6-ジターシャリプチ 40ルー4-メチルフェノール1.5gを溶解し、さらにジイソプロピルエチルアミン70.1g(543 mm o 1)を加えて溶液を調製した。一方、メタンスルホニルクロリド62.1g(543 mm o 1)のテトラヒドロフラン溶液を-10 にた冷却し、この溶液を撹拌しながら前記の溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、混合液を0 でまで昇温してさらに15分撹拌した後、これにメチルヒドロキノン29.87g(246 mm o 1)のテトラヒドロフラン溶液を滴下した。その後、得られた混合液を15分間攪拌後、4-ジメチルアミノピリジ 50

ン3. 0g(25mmol)をトリエチルアミン62. 4g(617mmol)に溶解した溶液を、前記の混合 液に15分かけて滴下した。滴下終了後、混合液を0℃ で1時間攪拌し、室温に昇温してさらに5時間攪拌して 反応させた。反応終了後、反応液を1000mlの酢酸 エチルで希釈し、分液ロートに移した後、1規定塩酸で 分液し、さらに有機層を1規定塩酸、飽和炭酸水素ナト リウム水溶液、飽和硫酸マグネシウム水溶液で洗浄し た。次いで、有機層に100gの無水硫酸マグネシウム を加え、室温で1時間攪拌して脱水・乾燥し、硫酸マグ ネシウムを濾別後、ロータリーエバポレーターにより濃 縮してメチルヒドロキノン ビス(4-(6-アクリロ イロキシオヘキシルオキシ)安息香酸)エステルを粗生 成物として得た。この粗生成物を酢酸エチル/メタノー ルにより再結晶することにより、メチルヒドロキノン ビス(4-(6-アクリロイロキシオヘキシルオキシ) 安息香酸) エステル146.9 gを白色結晶として得た (収率85.2%)。この化合物(以下、化合物Aと呼 ぶ)を偏光顕微鏡下メトラーホットステージで観察する と、室温では結晶相に、85℃付近ではネマチック相に 転移し、さらに加熱すると115℃付近で等方相となっ た。上と同様の手法を用い、4-(6-アクリロイロキ シオヘキシルオキシ) 安息香酸32.5g(111mm o1)、4-シアノフェノール12.6g(106mm o1) から34.8gの4-シアノフェノール 4-(6-アクリロイロキシオヘキシルオキシ) 安息香酸エ ステル (以下、化合物Bと呼ぶ) を得た (収率 8 4 %)。このようにして得た化合物Aを7.0g、化合物B を3.0g量り取り、N-メチル-2-ピロリドン90 gに溶解し、さらにフッ素系界面活性剤S-383(旭 硝子製)を10mg添加して溶液を調製した。表面をレ 一ヨン布によりラビング処理したポリエチレンナフタレ ートフィルム(三菱ダイヤホイル製)上に、バーコータ 一を用いて前記の溶液を塗布した。塗膜を基板フィルム ごと60℃に設定したクリーンオーブンに投入し、15 分乾燥を行った後、さらに80℃に設定したオーブン中 で5分熱処理することにより、液晶層の配向を完了させ た。しかる後、試料をオーブンから取り出して室温まで 冷却し、室温にてエレクトロンビーム(EB) 照射を行 った。 E B 照射は、アイエレクトロンビーム社製の E B 照射装置を用い、室温下、酸素濃度0.20%の雰囲気 において、加速電圧30kVにて行った。照射後の液晶 層は硬化しており、その表面硬度は鉛筆硬度にしてH~ 2H程度であった。こうして得られたサンプルは、光学 的にリターデーションを持った基板フィルム上に液晶層 が形成されている状態なので、基板フィルム上の液晶層 を、光学的に等方性のコーニング社製白板ガラスに、光 学的に等方な接着剤を用いて転写し、基板フィルムを除 去することにより位相差フィルムを得た。得られた白板 ガラス上のフィルム中には、消光軸の存在が認められ

BEST AVAILABLE COPY

(10)

特開2001-188125

18

た。また、実施例1と同様、偏光分光顕微鏡にてフィルムを観察したところ、フィルム中には傾斜方向がほぼ反対方向である2種のドメインがほぼ同じ割合で共存していることが確認でき、各ドメインの傾斜時の分光測定から求めた液晶分子の平均傾斜角は30°であった。 実施例3

17

熱処理温度を200℃とした以外は実施例1と同様にして位相差フィルムを作製し、その光学的特性を調べた。得られた基板上のフィルム中には消光軸があり、フィルム中には傾斜方向がほぼ反対方向である2種のドメイン 10がほぼ同じ割合で共存していることが確認できた。また、液晶分子の平均傾斜角は40°であった。比較例1

厚さ35μmのポリカーボネートフィルムを160℃で 15%一方向に延伸して複屈折性フィルムを得た。 比較例2

実施例1で得たポリマー1を、ラビングポリイミド膜を有するガラス基板間に挟み、220℃で30分間熱処理した後、空冷して位相差フィルムを得た。得られた基板間のフィルムは、ほとんど基板面に平行配列した1つの 20ドメインからなっていた。

比較例3

実施例2で得た化合物Aを7.0g、化合物Bを3.0g 量り取り、粉砕混合した混合物をラビングポリイミド膜 を有するガラス基板間に挟み、80℃に設定したオーブ ン中で5分熱処理することにより、液晶層の配向を完了 させた。熱処理後、試料をオーブンから取り出し、室温 まで冷却後、室温にて試料にエレクトロンビーム(E B) 照射を行った。得られた基板間のフィルムは、ほと んど基板面に平行配列した1つのドメインからなってい 30 た。

評価試験

実施例1~3及び比較例1~3でそれそれ得た位相差フィルムを、遅相軸方向に傾斜させながら各フィルムのリターデーションを測定した。結果を図3および4に示した。図3において、実線、一点鎖線及び破線は、それぞ*

* れ実施例1,2及び3で得たフィルムの測定結果を示す。また、図4において、実線は比較例1のフィルムの測定結果を示し、破線は比較例2及び3のフィルムの測定結果を示す。なお、位相差フィルムを傾斜したときリターデーションは垂直入射(傾斜角0°)時のリターデーションで規格化してある。図3と図4の対比から、本発明の位相差フィルムは視野角特性に優れることがわかる。

[0019]

び間ではいる。 できるほか、液晶表示装置等に利用すれば、その視野 角改善に絶大な効果を発揮する。また、本発明の位相差 フィルは膜厚方向の屈折率を高度に制御することができ、面積の大きい位相差フィルムでも、簡便な方法で、 かつ高い効率で製造することができる点で、その工業的 利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】ネマチックハイブリッド配向した液晶層(液晶フィルム)の厚さ方向断面を示す概念図。

【図2】本発明の位相差フィルムの基本構造を模式的に 示す透視図。

【図3】本発明の位相差フィルムの別の基本構造を模式 的に示す透視図。

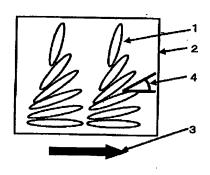
【図4】実施例1~3で得た位相差フィルムの傾斜角と リターデーションとの関係を示すグラフ。

【図5】比較例1~3で得た位相差フィルムの傾斜角と リターデーションとの関係を示すグラフ。

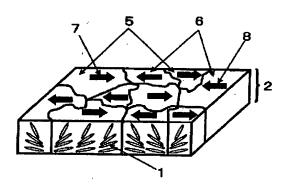
【符号の説明】

- 1 液晶分子
- 2 液晶層
- 3 傾斜ベクトル
- 4 平均傾斜角
- 5 第一ドメイン
- 6 第二ドメイン
- 7 第一方向の傾斜ベクトル
- 8 第二方向の傾斜ベクトル

[図1]



[図2]

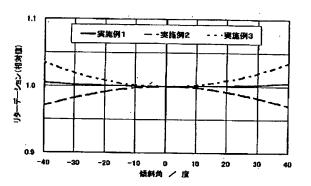


BEST AVAILABLE COPY

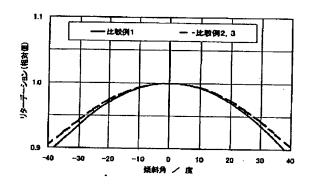
特開2001-188125

【図3】

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 豊岡 武裕

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三 菱株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 2H049 BA06 BA42 BB01 BB42 BB44

BB45 BCO1 BCO2 BCO3 BCO4

BCO5 BCO6 BCO9 BC22

2H091 FA11X LA12 LA19

5G435 AAOO AA17 BB12 FF05 KK07

LL03 LL04 LL07 LL08 LL12

LL14